

DERWENT-ACC-NO: 1974-86337V

DERWENT-WEEK: 197450

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: **Piezoelectric** ceramic compsn. - contg. tungsten,  
manganese and chromium oxides for increased  
electromechanical coupling coefft

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

The compsn. consists essentially of a solid soln. expressed by the general formula  $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ , where  $x=0.4-0.6$  and contg. 0.2-11.0 wt. % of  $WO_3$ , 0.075-4.0 wt. % of  $MnO_2$  and 0.1-1.5 wt. % of **Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, or (2) the compsn. consists essentially of a solid soln. expressed by the general formula  $xPbTiO_3-yPbZrO_3-zPbSnO_3$ , wherein  $x+y+z=1$ ). The compsn. has high stability to resonant frequency, a mechanical quality factor  $>700$  and an electromechanical coupling coefft.  $>0.30$  and is suitable for use as a filter.

Title - TIX (1):

**Piezoelectric** ceramic compsn. - contg. tungsten, manganese and chromium oxides for increased electromechanical coupling coefft

Standard Title Terms - TTX (1):

**PIEZOELECTRIC CERAMIC COMPOSITION CONTAIN TUNGSTEN MANGANESE CHROMIUM INCREASE ELECTROMECHANICAL COUPLE COEFFICIENT**

⑤ Int. Cl.  
H 01 v 7/02  
H 01 b 3/12

⑥ 日本分類  
62 C 23

⑨ 日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

昭49-42640

## 特 許 公 報

④ 公告 昭和49年(1974)11月15日

発明の数 2

(全4頁)

1

### ④ 圧電磁器組成物

① 特 願 昭45-128602

② 出 願 昭45(1970)12月29日

③ 発 明 者 角岡勉

刈谷市野田町段留25の8

同 酒井将夫

名古屋市緑区鳴海町字宿地92

④ 出 願 人 日本特殊陶業株式会社

名古屋市瑞穂区高辻町14の8

### 図面の簡単な説明

図面は  $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbSnO}_3$  の3成分状態図である。

### 発明の詳細な説明

本発明は機械的品質係数  $Q_m$  の値が高く、しかも共振周波数の経時変化、特に周波数調整のための研削加工後における共振周波数の経時変化が極めて小さく、それによつて電気濾波器特に梯子型電気濾波器用の素子として優れた圧電磁器組成物 20 に関するものである。

モル比にて  $x = 0.1 \sim 0.6$ ,  $y = 0 \sim 0.9$ ,  $z = 0 \sim 0.65$  但し  $x + y + z = 1.0$  とした  $\text{Pb}(\text{Ti}_x, \text{Zr}_y, \text{Sn}_z)\text{O}_3$  で表わされる固溶体に  $\text{WO}_3$  と  $\text{MnO}_2$  とを同時に含有させた圧電磁器組 25 成物が高い電気機械的結合係数  $K_p$  および高い機械的品質係数  $Q_m$  を示すことは本出願人による特公昭41-8629号の発明によつて説明した処であるが、これは分極処理後における共振周波数の経時変化は極めて小さいが、周波数調整のため 30 縁辺を研削するとそのために共振周波数の経時変化が著しく大きくなる欠点があつた。従つて多数の素子を直並列接続して構成する梯子型濾波器の場合、素子の周波数調整のための縁辺研削加工に基因する共振周波数の経時変化が大きいから梯子 35 型濾波器を構成する各素子の共振周波数のちらばりを小さく揃えることが難かしく、そのため梯子

2

型濾波器の濾波帯域内にリップル、波形割れ、波形歪を生じ易くこれが量産上の問題点となりその解決が要望されていた。

本発明は  $x = 0.4 \sim 0.6$  とした  $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$  5 で表わされる組成又は  $x\text{PbTiO}_3 - y\text{PbZrO}_3 - z\text{PbSnO}_3$  で表わされ、前記3成分状態図において

$x = 0.4$   $y = 0.6$   $z = 0$  の点A

$x = 0.6$   $y = 0.4$   $z = 0$  の点B

$x = 0.6$   $y = 0.1$   $z = 0.3$  の点C

$x = 0.5$   $y = 0.1$   $z = 0.4$  の点D

$x = 0.4$   $y = 0.2$   $z = 0.4$  の点E

を順次結んだ五角形ABCDEの面積内の組成を基本組成とし、これにタングステンを  $\text{WO}_3$  に換 15 算して0.2~1.0重量%、マンガン  $\text{MnO}_2$  に換算して0.075~4.0重量%およびクロムを  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  に換算して0.1~1.5重量%の割合で全組成物中に含有させた事を特徴とし、それによつて電気機械結合係数  $K_p$  および機械的品質係数  $Q_m$  が高く、しかも周波数調整のため縁辺を研削後における共振周波数  $F_r$  の経時変化が極めて小さい圧電磁器組成物に関するものである。

以下実施例について本発明をする。

### 実施例 1

$\text{Pb}(\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.45})\text{O}_3$  となるよう  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  を秤取したものを基本組成とし、これに  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  および  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を第1表に示す割合に配合摩砕後、磁器素体を塑造して700~1000℃で仮焼し、再び摩砕して成形し  $\text{PbO}$  雰囲気中で1000~1400℃で焼結して約  $4.75\text{mm} \times 4.75\text{mm} \times 0.45\text{mm}$  の角板を得た。この角板の両面に銀電極を焼付け80℃において1.8KVの直流電界を印加して1時間分極し大気中に24時間放置後、特性値を測定したのち共振周波数が455KHzになるよう縁辺を研削し、更に24時間大気中に放置した場合の共振周波数  $F_r$  の経時変化および縁辺を研削することなく、

更に100日間大気中に放置した場合の共振周波数 $F_r$ の経時変化を測定した結果を表に示す。

第 1 表

試料 番号	添加物 (重量%)			電気機械 結合係数 $K_p$	誘電率 $\epsilon$	機 械 的 品質係数 $Q_m$	共振周波数 $F_r$ の経時変化 (%)	
	$WO_3$	$MnO_2$	$Cr_2O_3$				研削せず100日間	研削後24時間
1※	0	0.75	0.5	0.25	530	1700	0.015	0.025
2	0.2	〃	〃	0.34	780	1600	0.013	0.024
3	2.0	〃	〃	0.34	860	1550	0.012	0.021
4	5.0	〃	〃	0.32	880	1300	0.015	0.023
5	11.0	〃	〃	0.32	700	830	0.020	0.030
6※	12.0	〃	〃	0.28	650	520	0.040	0.051
7※	2.0	0	0.5	0.37	1020	350	0.030	0.053
8	〃	0.075	〃	0.35	950	820	0.012	0.027
2	〃	0.75	〃	0.34	860	1550	0.012	0.021
9	〃	2.0	〃	0.34	790	1300	0.015	0.025
10	〃	4.0	〃	0.32	750	920	0.020	0.030
11※	〃	5.0	〃	0.29	700	600	0.043	0.079
12※	2.0	0.75	0	0.37	800	1650	0.034	0.045
13	〃	〃	0.1	0.35	830	1580	0.015	0.025
2	〃	〃	0.5	0.34	860	1550	0.012	0.021
14	〃	〃	1.0	0.32	1080	1000	0.013	0.024
15	〃	〃	1.5	0.32	1120	790	0.018	0.026
16※	〃	〃	2.0	0.30	1050	380	0.025	0.040

第1表から明らかな通り $WO_3$ 添加量0.2～11.0 ※実施例 2  
重量%、 $MnO_2$ 添加量0.075～4.0重量%、基本組成が第2表に示す割合になるよう $PbO$ 、 $Cr_2O_3$  添加量0.1～1.5重量%の範囲内において、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$  および $SnO_2$ を秤取し、これに更  
て電気機械結合係数 $K_p$ は0.30以上、機械的品質係数 $Q_m$ は700以上の高い値を示すと共に周  
波数調整のための縁辺研削加工後における共振周  
波数 $F_r$ の経時変化は極めて小さく0.034%以  
下であつた。

※

第 2 表

試料 番号	基本組成 (モル比)			添加物 (重量%)			電気機械 結合係数 $K_p$	誘電率 $\epsilon$	機 械 的 品質係数 $Q_m$	共振周波数 $F_r$ の経時変化 (%)	
	$PbTiO_3$ x	$PbZrO_3$ y	$PbSnO_3$ z	$WO_3$	$MnO_2$	$Cr_2O_3$				研削せず 100日間	研削後 24時間
17	0.60	0.40	—	2.0	0.75	0.5	0.31	630	1900	0.011	0.020
18	0.50	0.50	—	〃	〃	〃	0.52	1120	900	0.013	0.021
19	0.40	0.60	—	〃	〃	〃	0.42	350	1330	0.020	0.028
20	0.60	0.25	0.15	〃	〃	〃	0.30	650	1750	0.011	0.022
21	0.50	0.35	0.15	〃	〃	〃	0.46	1210	950	0.014	0.025
22	0.40	0.45	0.15	〃	〃	〃	0.40	365	1320	0.020	0.029
23	0.50	0.25	0.25	〃	〃	〃	0.45	1300	900	0.018	0.025
24	0.60	0.10	0.30	〃	〃	〃	0.30	620	1210	0.012	0.021
25	0.40	0.30	0.30	〃	〃	〃	0.38	400	890	0.021	0.030
26	0.50	0.10	0.40	〃	〃	〃	0.32	830	850	0.015	0.023
27	0.40	0.20	0.40	〃	〃	〃	0.33	420	830	0.021	0.032

第2項 明らか通り  $x = 0.4 \sim 0.6$  とした  
 $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  で表わされる組成又は  
 $x\text{PbTiO}_3 - y\text{PbZrO}_3 - z\text{PbSnO}_3$  で表わさ  
 れ前記: 分状態図において

$x = 1$	$y = 0.6$	$z = 0$	の点A
$x =$	$y = 0.4$	$z = 0$	の点B
$x =$	$y = 0.1$	$z = 0.3$	の点C
$x =$	$y = 0.1$	$z = 0.4$	の点D
$x =$	$y = 0.2$	$z = 0.4$	の点E

を順次 だ五角形ABCDEの面積内の組成を 10  
 基本組 し、これに  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  および  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   
 を同時 有させた組成はいずれも電気機械結合  
 係数K の値は0.30以上、機械的品質係数Qm  
 の値は 10以上を示すと同時に周波数調整のため  
 の磨 研削後における共振周波数Frの経時変 15  
 化量は めて小さく0.034%以下であった。

以上 通り本発明で規定した基本組成に対して  
 タン ステンを  $\text{WO}_3$  として0.2~11.0重量%、  
 マン ンを  $\text{MnO}_2$  として0.075~4.0重量%、  
 クロ ンを  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  として0.1~1.5重量%の割合 20  
 で 係することによつて電気機械結合係数Kpの  
 値 比較的高く0.30以上を示し、機械的品質係  
 数Qmの値は減衰量の高い濾波器を得るに必要な  
 70以上を示すと共に、周波数調整のため縁辺  
 を研 加工した場合においても共振周波数Frの 25  
 経時 化量が極めて小さく、従つて梯子型波器組  
 立に して各素子の共振周波数のちらばりが少な  
 くも F型濾波器の濾波帯域内にリップル、波形割  
 れ、変形歪等を生ずるおそれもなく、その量産性  
 を する等の優れた効果がある。

発明において併添するタングステン、マンガ  
 ン およびクロムは金属、金属酸化物又は他の化合  
 物 形で添加してもよく、その場合タングステン  
 は  $\text{O}_3$  に換算して0.2~11.0重量%、マンガ  
 ン、 $\text{MnO}_2$  に換算して0.075~4.0重量%、ク 35  
 ロ ャは  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  に換算して0.1~1.5重量%の範  
 囲に限定される。而して添加量をそれぞれ上記の  
 うに限定する理由はタングステン、マンガ  
 ン およびクロムの内のいずれか一つでも上限を超すか  
 あるいはマンガ  
 ンが下限に満たない時は機械的品  
 質係数Qmの値が極めて小さくなると同時に研削  
 加工後における共振周波数の経時変化が極めて大  
 きくなり、又クロムが下限に満たない時はQmは  
 充分大きな値を示すけれども研削後における共振

周波数の経時変化が大きくなり、タングステンが  
 下限に満たない時は電気機械結合係数を比較的大  
 きな値0.30以上に保てなくなるからである。

なおタングステン、マンガ  
 ンおよびクロムの添  
 加量によつてはそれに平衡する範囲内すなわちそ  
 れぞれ  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{PbMnO}_3$  および  $\text{PbCr}_2\text{O}_4$  を  
 生成する範囲内で鉛を増添することが好ましい。

又、基本組成を  $x\text{PbTiO}_3 - y\text{PbZrO}_3 -$   
 $z\text{PbSnO}_3$  の3成分状態図において  $z = 0$  の2  
 成分系を含む面積ABCDE内の組成に限定する  
 理由は此の範囲内の組成が比較的高い電気機械結  
 合係数、高い機械的品質係数を示すと同時に研削  
 後における共振周波数の経時変化が極めて小さい  
 からである。

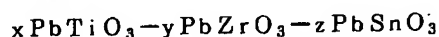
又、本発明の実施に際しては実施例にも示され  
 る通り通常は各原料を秤量調合するので一般式  
 $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$  および  $x\text{PbTiO}_3 -$   
 $y\text{PbZrO}_3 - z\text{PbSnO}_3$  を理想とするが焼成  
 時における構成成分のわずかな揮散、原料中に含  
 まれる微小の不純物等によつて、一般式通り厳格  
 な原子比を得ることは工業的になかなか困難であ  
 り、しかも原子比の多少のずれが本質的影響を  
 与えるものではないから若干の偏差は実用上支障  
 ない。

なお、以上は周波数調整のため縁辺研削を必要  
 とする梯子型濾波器素子用組成物として説明した  
 が、研削部位及び用途はこれに限定されるもので  
 はなく、一般の圧電振動子用組成物として利用で  
 きる。

### 30 特許請求の範囲

1  $x = 0.4 \sim 0.6$  とした一般式  $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$   
 で表わされる組成を基本組成とし、これにタング  
 ステンを  $\text{WO}_3$  に換算して0.2~11.0重量%、  
 マンガ  
 ンを  $\text{MnO}_2$  に換算して0.075~4.0重量  
 %およびクロムを  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  に換算して0.1~1.5  
 重量%の割合で全組成物に含有させたことを特徴  
 とする圧電器組成物。

### 2 一般式



で表わされ、前記3成分状態図において

$x = 0.4$	$y = 0.6$	$z = 0$	の点A
$x = 0.6$	$y = 0.4$	$z = 0$	の点B
$x = 0.6$	$y = 0.1$	$z = 0.3$	の点C
$x = 0.5$	$y = 0.1$	$z = 0.4$	の点D

7

8

 $x = 0.4$   $y = 0.2$   $z = 0.4$  の点E

組成物。

を順次結んだ五角形ABCDEの面積内の組成を  
 基本組成とし、これにタングステンを $WO_3$ に換  
 算して0.2~1.0重量%、マンガン $MnO_2$ に  
 換算して0.075~4.0重量%およびクロムを  
 $Cr_2O_3$ に換算して0.1~1.5重量%の割合で全  
 組成物中に含有させたことを特徴とする圧電磁器

## ⑤引用文献

- 5 特 公 昭35-15639  
 特 公 昭41-8629  
 特 公 昭42-630

